

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/053416

International filing date: 15 July 2005 (15.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 035 835.4
Filing date: 23 July 2004 (23.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 September 2005 (02.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 035 835.4

Anmeldetag:

23. Juli 2004

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Direkt metallisierbare Polyesterformmasse

IPC:

C 08 L, C 08 J C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

Direkt metallisierbare Polyesterformmasse

Gegenstand der Erfindung ist eine Polyesterformmasse, die Formteile mit guter Entformbarkeit und Metallisierbarkeit ergibt.

5

Die direkte Metallisierung von Komponenten des Scheinwerfergehäuses im Automobilbereich, beispielsweise Rahmen, Reflektoren oder Zierringe, oder auch Teile anderer reflektierender Leuchten, z. B. Blinker, gewinnt zunehmend an Bedeutung, da auf diese Weise eine deutliche Ersparnis bei den Produktionskosten erreicht werden kann. Dies rührt davon her, dass ein ansonsten nötiger Zwischenschritt zur Lackierung des Bauteils vor der Metallisierung unterbleiben kann. Dadurch werden nicht nur Materialkosten herabgesetzt und die Durchlaufzeit des Bauteils reduziert, sondern es wird auch eine mögliche Fehlerquelle in der Prozesskette beseitigt. Auf der anderen Seite muss als Voraussetzung die Bauteiloberfläche selbst hohen Ansprüchen hinsichtlich Oberflächenqualität genügen, da wegen der fehlenden Lackierung keine Abmilderung von Defekten mehr geschehen kann. Aus diesem Grunde sind insbesondere unverstärkte Formmassen geeignet, die jedoch wiederum eine hohe Wärmeformbeständigkeit bei hohen Betriebstemperaturen gewährleisten müssen. Polyesterformmassen, beispielsweise auf Basis von Polybutylenterephthalat (PBT), sind hierfür im Prinzip geeignet.

20

Bei derartigen Formmassen ist wichtig, dass enthaltene Zusätze bei hohen Temperaturen nicht durch die metallische Schicht migrieren können, was während der Gebrauchsdauer zu einer Entwicklung von Trübungen, Wolkenbildung oder Regenbogen-Effekten führen würde. In den beiden ersten Fällen handelt es sich um oftmals weißliche Ablagerungen, die zu einer Abminderung der Menge des reflektierten Lichts führen und insofern die Funktion des Bauteils beeinträchtigen. Im letzten Fall handelt es sich um einen unerwünschten Farbeffekt unter einem Beobachtungswinkel von 10° bis 90° , der auf einer wellenlängenabhängig unterschiedlichen Lichtbrechung beruht. Durch Sublimation migrierender Substanzen kann es auch zur nachteiligen Ausbildung von Ablagerungen im gesamten Inneren eines Scheinwerfers kommen. Insbesondere wird ein Entformungshilfsmittel benötigt, das nicht zur Ausbildung derartiger Fehler führt.

30

In der EP 1 298 172 A1 wird vorgeschlagen, in metallisierbaren PBT-Formmassen polymere Entformungshilfsmittel einzusetzen, die aus olefinischen Bausteinen aufgebaut sind. Als besonders geeignet werden dort Zusammensetzungen beschrieben, in denen das polymere Entformungshilfsmittel aus Polyethylen besteht. Eine zufriedenstellende Balance der erforderlichen Formmasseneigenschaften kann auf diese Weise jedoch nicht erhalten werden. Die Wirkung eines Entformungshilfsmittels beruht darauf, dass es an der Trennlinie zwischen Formmasse und Spritzgusswerkzeug in effizienter Konzentration vorliegt und die Haftung zwischen Material und Werkzeugwand herabsetzt; im optimalen Fall wird ein geschlossener Film realisiert. Bei geringer Konzentration des Polyolefins ist die Oberfläche nicht homogen bedeckt und es werden nach der Metallisierung störende Strukturen auf der Oberfläche sichtbar; daneben ist die Entformbarkeit ungenügend. Bei höheren Konzentrationen, die einen geschlossenen Film ergeben, und damit einhergehend bei guter Entformbarkeit führt die Unverträglichkeit mit dem Matrixmaterial dazu, dass dieser Film schlecht an der Polyesterformmasse haftet und sich so im technischen Betrieb Verschmutzungen in der Spritzgussform bilden, die aufgrund des Reinigungsaufwandes unerwünscht sind. Darüber hinaus wird die Haftung der Metallisierung am Bauteil negativ beeinflusst.

Die WO 02/92688 beschreibt für diesen Anwendungszweck den Zusatz eines Polysiloxans. Hier treten jedoch die gleichen Probleme wie beim Einsatz von Polyethylen auf. Ähnliche Systeme werden in der JP-A 11061382 und der JP-A 11241006 beschrieben; dort wird einem Blend aus Polyester und Polycarbonat ein modifiziertes Silikonöl zugesetzt, das funktionelle Gruppen wie z. B. Epoxygruppen enthält, mit denen eine Anbindung an die Polymermatrix beabsichtigt wird. Erfahrungsgemäß findet eine derartige Reaktion mit den wenigen Polyesterendgruppen jedoch stets nur unvollständig statt, so dass erhebliche Konzentrationen an niedermolekularen Verbindungen vorliegen, die bei hohen Gebrauchstemperaturen zu Ausgasungen mit den oben beschriebenen Nachteilen führen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine direkt metallisierbare Polyesterformmasse mit guter Haftung der Metallisierung am Formteil zu entwickeln, wobei die Entformbarkeit sowie die Oberflächenqualität der Metallisierung optimiert werden sollten. Dies sollte unter Vermeidung von Abscheidungen in der Spritzgussform erzielt werden.

Die Aufgabe wird durch die Verwendung einer Formmasse zur Herstellung metallisierbarer Formteile gelöst, die folgende Komponenten enthält:

- I. 50 bis 99,98 Gew.-Teile, bevorzugt 80 bis 99,9 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 90 bis 99,8 Gew.-Teile thermoplastischer Polyester,
- II. 0,02 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-Teile eines Copolymeren, das Polysiloxanblöcke und Polyesterblöcke, bevorzugt Polysiloxanblöcke und Polylactonblöcke enthält,
- III. 0 bis 49,98 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.-Teile weiterer Zusätze, ausgewählt aus weiteren Polymeren, Füllstoffen und Pigmenten, Antistatika, Verstärkungstoffen und Stabilisatoren,
- wobei die Summe aller Gewichtsteile 100 ergibt.

Thermoplastische Polyester werden durch Polykondensation von Diolen mit Dicarbonsäuren bzw. deren polyesterbildenden Derivaten wie Dimethylestern hergestellt. Geeignete Dirole haben die Formel HO-R-OH , wobei R einen divalenten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 12, C-Atomen darstellt. Geeignete Dicarbonsäuren haben die Formel HOOC-R'-COOH , wobei R' einen divalenten aromatischen Rest mit 6 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12, C-Atomen bedeutet.

Als Beispiel für Dirole seien Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, 2-Butendiol-1,4, Hexamethylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie das C_{36} -Diol Dimerdiol genannt. Die Dirole können alleine oder als Diolgemisch eingesetzt werden.

Als aromatische Dicarbonsäuren kommen z. B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-, 1,5-, 2,6- bzw. 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure und Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure infrage. Bis zu 30 Mol-% dieser Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 50 C-Atomen und bevorzugt mit 6 bis 40 C-Atomen wie z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure oder Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure ersetzt sein.

Beispiele für geeignete Polyester sind Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylen-2.6-naphthalat, Polypropylen-2.6-naphthalat und Polybutylen-2.6-naphthalat. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyester eingesetzt werden.

5

Die Herstellung dieser Polyester gehört zum Stand der Technik (DE-OSS 24 07 155, 24 07 156; Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, Seiten 65 ff., Verlag Chemie, Weinheim, 1980).

10

Der Polyester kann bei Bedarf, dem Stand der Technik entsprechend, in einem Inertgasstrom oder im Vakuum in fester Phase nachkondensiert werden, in der Regel bei einer Maximaltemperatur von 5 K und bevorzugt von 10 K unterhalb des Kristallitschmelzpunkts über einen Zeitraum von 2 Stunden bis 3 Tagen.

15

Der eingesetzte Polyester bzw. das gegebenenfalls eingesetzte Polyestergemisch besitzt in der Regel eine Lösungsviskosität η , gemessen nach DIN 53728/ISO 1628-Teil 5 in einer 0,5 gew.-%igen Phenol/o-Dichlorbenzollösung (Gewichtsverhältnis 1 : 1) bei 25 °C, von mindestens 80 cm³/g, bevorzugt von mindestens 90 cm³/g und besonders bevorzugt von mindestens 100 cm³/g.

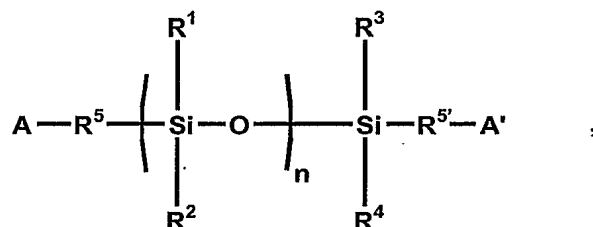
20

Das Copolymere, das Polysiloxanblöcke und Polyesterblöcke enthält, wirkt als Entformungshilfsmittel. Die Polyesterblöcke bestehen beispielsweise aus Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylen-2.6-naphthalat, Polypropylen-2.6-naphthalat, Polybutylen-2.6-naphthalat oder einem Polylacton wie z. B.

25

Polycaprolacton.

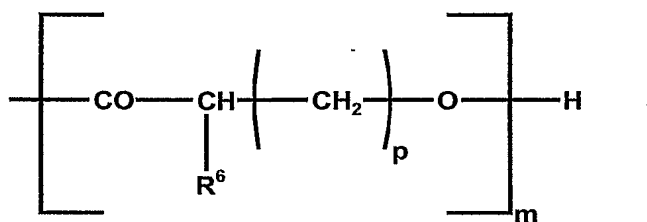
Das Polysiloxanblöcke und Polylactonblöcke enthaltende Copolymer hat üblicherweise die Formel



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 200 und bevorzugt von 10 bis etwa 150 ist; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind, unabhängig voneinander, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-

5 Atomen;

A und A' sind, unabhängig voneinander, Einheiten der Formel



10 wobei p eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; m ist eine ganze Zahl von 1 bis etwa 250 und bevorzugt von 10 bis etwa 200;

R^6 ist Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen;

15 R^5 ist ausgewählt aus $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{NH}-$,

$-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ und

$-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$,

$R^{5'}$ ist ausgewählt aus $-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_q-$,

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-$ und

20 $-\text{HNCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-$,

hierbei ist q eine ganze Zahl von 1 bis 20,

t eine ganze Zahl von 1 bis 6 und

v eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise von 2 bis 40.

Entsprechende Blockcopolymere sind aus der WO86/04072 bekannt; sie sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Tegomer® H-Si6440 (Goldschmidt AG, Essen) handelsüblich. Weiterhin sind auch die aus der EP 1 211 277 A2 bekannten Copolymere geeignet, die Polysiloxanblöcke, Polyesterblöcke und Polyolefinblöcke enthalten.

5

Generell enthält das Copolymere der Komponente II 1 – 99 Gew.-%, bevorzugt 5 – 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 – 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 15 – 85 Gew.-% Polyesterblöcke sowie 1 – 99 Gew.-%, bevorzugt 5 – 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 – 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 15 – 85 Gew.-% Polysiloxanblöcke.

10

Die unter der Komponente III zusammengefassten Zusätze sind bei Polyesterformmassen Stand der Technik; sie werden im Folgenden kurz erläutert.

Weitere Polymere sind beispielsweise für Polyester übliche Schlagzähmodifikatoren, etwa
15 Ethylen/ α -Olefin-Copolymere (insbesondere EPM und EPDM) oder Styrol-Ethylen/Butylen-Blockcopolymere (insbesondere SEBS), wobei in allen diesen Fällen der Schlagzähmodifikator zusätzlich funktionelle Gruppen wie z. B. Säureanhydrid trägt, oder auch α -Olefin/Acrylester-Terpolymere mit einem olefinisch ungesättigten Säureanhydrid, Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat als Terkomponente, daneben auch andere Polymere
20 wie beispielsweise Polycarbonate, (Meth)Acrylat-Homo- und Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder verzweigte Polymere wie verzweigte Polyester oder Polyamin-Polyamid-Pfropfcopolymere (EP 1 217 039 A2) zur Verbesserung der Fließeigenschaften;

Füllstoffe und Pigmente sind beispielsweise Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Glaskugeln,
25 Hohlglaskugeln, Talkum, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, wobei die Füllstoffe auch nanoskalig sein können;

Verstärkungsstoffe sind beispielsweise Glasfasern, Kohlefasern, Aramidfasern oder Whiskers; Stabilisatoren sind beispielsweise Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolysestabilisatoren;

30 Antistatika sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen.

Daneben kann die Formmasse optional weitere übliche Bestandteile enthalten, sofern der erfindungsgemäße Effekt hierbei im Wesentlichen erhalten bleibt, beispielsweise Flammschutzmittel, falls dies in einem speziellen Anwendungsfall erforderlich ist.

- 5 Die Formmasse wird aus den einzelnen Komponenten mittels konventioneller Methoden hergestellt, üblicherweise durch Schmelzemischen in einem knetenden Aggregat. Sie kann mit Hilfe üblicher Techniken wie Spritzgießen oder Extrudieren zu Formteilen verarbeitet werden. Diese Formteile können nach allen bekannten Methoden direkt metallisiert werden, sowohl nasschemisch als auch durch Vakuumabscheidung, beispielsweise über Aufdampfen, Kathodenzerstäubung (Sputtern) oder Plasma-CVD-Verfahren. Eventuell wird die Polymeroberfläche vor der Metallisierung mit dem Fachmann bekannten Techniken vorbehandelt, wie beispielsweise der Vakuum-Beglimmung. Im allgemeinen werden als Metall Chrom, Nickel oder insbesondere Aluminium aufgetragen, daneben sogenannte Edelmetalle wie beispielsweise Palladium. Die derart erhaltene Metallschicht kann
15 anschließend mit einer zusätzlichen Schicht zur Erhöhung der Kratzfestigkeit versehen werden, etwa durch Lackierung oder Vakuumdepositionsverfahren, die sich beispielsweise siliciumhaltiger Verbindungen bedienen.

- Das Formteil kann auf diese Weise entweder auf seiner gesamten Oberfläche oder auch nur
20 auf einem unter Umständen geringeren Teil seiner Oberfläche metallisiert sein. „Metallisiert“ im Sinne der Ansprüche bedeutet demnach auch „partiell metallisiert“.

- Die erfindungsgemäßen metallisierten Formteile zeichnen sich durch eine gleichmäßig spiegelnde und fest haftende Metallschicht aus; eine Migration von Bestandteilen, die zu
25 Trübungen, Wolkenbildung oder Regenbogeneffekten führt, findet auch während des langfristigen Gebrauchs bei hohen Temperaturen nicht statt.

- Erfindungsgemäße metallisierte Formteile sind beispielsweise Teile von Beleuchtungskörpern oder Signallampen jeglicher Art oder Zierelemente. Im einzelnen können es insbesondere
30 Scheinwerferrahmen und -reflektoren sein, Zierelemente als Teil eines Scheinwerferrahmens, beispielsweise Zierringe oder Blenden innerhalb von Scheinwerferrahmen, des weiteren

Rahmen und Reflektoren von Blinkern oder Rückleuchten, bzw. dort eingesetzte Zierelemente. Neben einer Anwendung im Automobil kann eine generelle Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Rahmen und Reflektoren von Beleuchtungskörpern oder Signallampen erfolgen, sei es im stationären Betrieb oder in anderen Fortbewegungsmitteln.

- 5 Daneben ist ein vorteilhafter Einsatz möglich bei Spiegeln und Reflektoren in optischen Apparaturen oder Messgeräten oder Einrichtungen zur Übermittlung von optischen Signalen.

Patentansprüche:

1. Verwendung einer Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

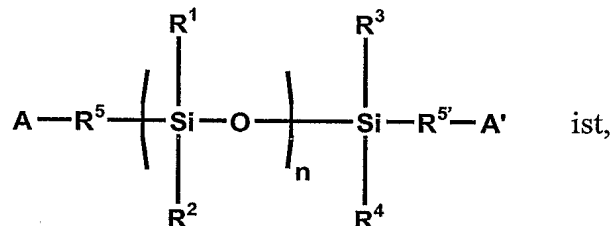
- 5 I. 50 bis 99,98 Gew.-Teile thermoplastischer Polyester,
 II. 0,02 bis 5 Gew.-Teile eines Copolymeren, das Polysiloxanblöcke und Polyesterblöcke enthält,
 III. 0 bis 49,98 Gew.-Teile weiterer Zusätze, ausgewählt aus weiteren Polymeren, Füllstoffen und Pigmenten, Antistatika, Verstärkungstoffen und Stabilisatoren,

10 wobei die Summe aller Gewichtsteile 100 ergibt,
 zur Herstellung metallisierter Formteile.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1,

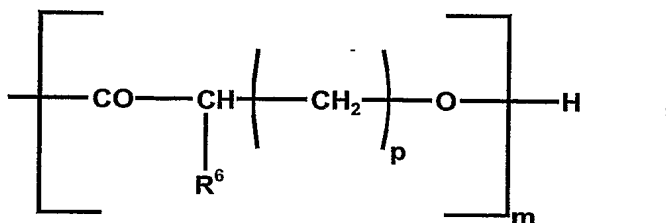
15 dadurch gekennzeichnet,

dass das Copolymere ein Polysiloxan-Polylacton-Blockcopolymer der Formel



20 wobei n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 200 ist; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind, unabhängig voneinander, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen;

A und A' sind, unabhängig voneinander, Einheiten der Formel



wobei p eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; m ist eine ganze Zahl von 1 bis 250;

R^6 ist Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen;

R^5 ist ausgewählt aus $-(CH_2)_q-O-$, $-(CH_2)_q-NH-$,

5 $-(CH_2)_t-O-(CH_2CH_2O)_v-CH_2CH_2O-$ und

$-(CH_2)_t-O-(CH_2CH_2O)_v-CH_2CH_2NH-$,

$R^{5'}$ ist ausgewählt aus $-O-(CH_2)_q-$, $-NH-(CH_2)_q-$,

$-OCH_2CH_2-(OCH_2CH_2)_v-O-(CH_2)_t-$ und

$-HNCH_2CH_2-(OCH_2CH_2)_v-O-(CH_2)_t-$,

hierbei ist q eine ganze Zahl von 1 bis 20,

t eine ganze Zahl von 1 bis 6 und

v eine ganze Zahl von 1 bis 100.

- 15 3. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass der thermoplastische Polyester ausgewählt ist aus der Gruppe
Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylen-
20 2.6-naphthalat, Polypropylen-2.6-naphthalat und Polybutylen-2.6-naphthalat.

4. Metallisiertes Formteil, hergestellt aus der Formmasse gemäß einem der vorhergehenden
Ansprüche.

- 25 5. Metallisiertes Formteil gemäß Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass es ein Teil eines Beleuchtungskörpers, ein Zierelement, ein Spiegel oder Reflektor
eines optischen Apparats oder Messgeräts oder ein Teil einer Einrichtung zur
Übermittlung von optischen Signalen ist.

Zusammenfassung:

Eine Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

- 5 I. 50 bis 99,98 Gew.-Teile thermoplastischer Polyester,
- II. 0,02 bis 5 Gew.-Teile eines Copolymeren, das Polysiloxanblöcke und Polyesterblöcke enthält,
- III. 0 bis 49,98 Gew.-Teile weiterer Zusätze, ausgewählt aus weiteren Polymeren, Füllstoffen und Pigmenten, Antistatika, Verstärkungsstoffen und Stabilisatoren,

10
wobei die Summe aller Gewichtsteile 100 ergibt,
wird zur Herstellung metallisierter Formteile eingesetzt.

de